

**Polymer composition for injection molded article, e.g. bag, comprises cyclic olefin polymer, and syndiotactic polypropylene****Publication number:** FR2839976**Publication date:** 2003-11-28**Inventor:** KARSTEN PETRUS J A; DE VRIES PIET**Applicant:** SOLVAY (BE)**Classification:**

- **international:** A61J1/10; C08L23/08; C08L23/10; C08L53/00;  
A61J1/10; C08L23/00; C08L53/00; (IPC1-7):  
C08L45/00; A61J1/10; B32B27/32; B65D65/40;  
C08K5/18; C08L23/12; C08L45/00

- **european:** C08L23/08A1A

**Application number:** FR20020004644 20020521**Priority number(s):** FR20020004644 20020521**Also published as:**

- WO03097739 (A1)
- EP1509569 (A1)
- US2005238830 (A1)
- EP1509569 (A0)
- CN1653129 (A)

[more >>](#)[Report a data error here](#)**Abstract of FR2839976**

A polymer composition comprises a cyclic olefin polymer; and syndiotactic polypropylene.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 839 976**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
(21) N° d'enregistrement national : **02 04644**

(51) Int Cl<sup>7</sup> : C 08 L 45/00, C 08 K 5/18, B 32 B 27/32, A 61 J 1/10,  
B 65 D 65/40 // (C 08 L 45/00, 23:12)

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 21.05.02.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 28.11.03 Bulletin 03/48.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : SOLVAY SA Société anonyme belge  
— BE.

(72) Inventeur(s) : KARSTEN PETRUS J A et DE VRIES  
PIET.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : SOLVAY SA.

(54) COMPOSITION POLYMERIQUE COMPORTANT UN COPOLYMERIQUE OLEFINIQUE CYCLIQUE.

(57) Composition polymère comprenant un polymère oléfinique cyclique (COP) et un PP syndiotactique (s-PP); film comportant une couche comprenant une telle composition et applications spécifiques de celui-ci.

FR 2 839 976 - A1



Composition polymère comportant un copolymère oléfinique cyclique

La présente invention a trait à une composition polymère comportant un copolymère oléfinique cyclique, à un film comportant une couche comprenant cette composition, et à des applications spécifiques de celui-ci.

Les articles destinés à des applications médicales doivent satisfaire non seulement des conditions classiques, telles qu'une bonne résistance mécanique et un faible coût, mais également des conditions extrêmement strictes spécifiques à ce champ d'application spécifique, telles que par exemple, les conditions ayant trait aux propriétés de biocompatibilité desdits articles, leur capacité à être soumis à un traitement de stérilisation, leur souplesse, leur transparence, leur soudabilité, leur résistance aux chocs (y compris en ce qui concerne les récipients remplis de liquide), la quantité de substances extractibles (par exemple, avec de l'hexane) et dans certains cas, leurs propriétés barrière.

Jusqu'à présent, les articles disponibles dans le commerce destinés à un usage médical, par exemple les sacs de perfusion ou de sang, et les sacs destinés à conserver des fluides en rapport avec la médecine, ont été basés sur des polymères du chlorure de vinyle, par exemple sur le PVC.

Bien que présentant plusieurs avantages, ce type de polymère présente toutefois certains inconvénients, tels que le besoin d'incorporer de grandes quantités de stabilisants dans celui-ci, en vue d'améliorer sa stabilité thermique, ou d'incorporer de grandes quantités de plastifiants dans celui-ci, dans le but d'obtenir une souplesse suffisante. En conséquence, il existe une demande sur le marché pour des articles destinés aux applications médicales, qui sont exempts de polymères chlorés.

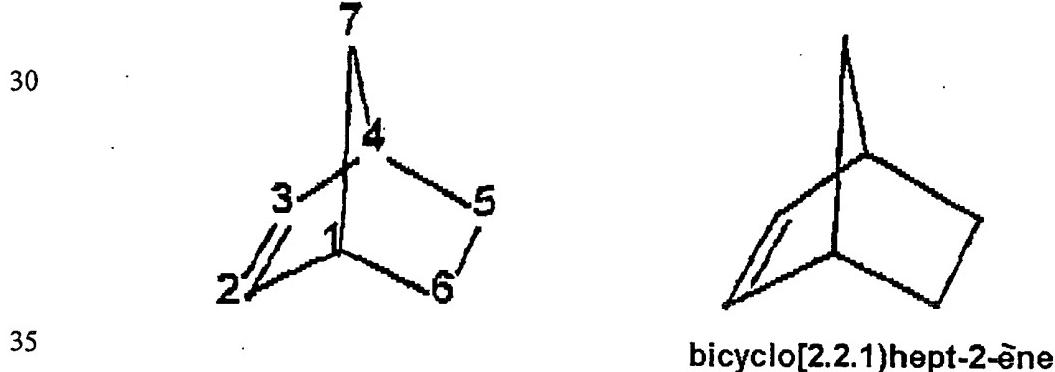
Pour obtenir de tels articles, il est connu de partir de films à base de polyoléfines et de les souder entre eux (ou sur eux-mêmes) afin de fabriquer des sacs ou des poches. La demande de brevet WO 00/61062 au nom de SOLVAY décrit de tels films qui peuvent comprendre un polymère oléfinique cyclique (COP). Toutefois, le demandeur a trouvé que lorsqu'on emploie un COP seul (à savoir, en tant que constituant pur d'un film ou d'une couche de celui-ci), le soudage est très difficile et les soudures obtenues sont d'une qualité médiocre, en particulier avec les durées de soudage courtes employées couramment dans les

procédés industriels. En outre, la stérilisation par la chaleur, la transparence et la souplesse ne sont pas optimales lorsqu'on emploie du COP pur, même en une seule couche d'une structure multicouches. Plus particulièrement, les structures multicouches comportant une couche pure de COP ont tendance à s'exfolier après une stérilisation par la chaleur.

Le demandeur a trouvé que, de façon étonnante, lorsqu'on ajoute un polypropylène syndiotactique (s-PP) à un COP, ce dernier devient très facile à souder et permet de fabriquer des sacs ou des poches médicales que l'on peut stériliser par la chaleur, qui sont et restent (après stérilisation) transparents, souples, ont une résistance élevée aux chocs, et par ailleurs présentent d'excellentes propriétés barrière (à savoir, à la vapeur d'eau, aux acides et aux alcools) et ne présentent aucune exfoliation après stérilisation par la chaleur dans le cas d'une structure multicouches. D'autre part, le s-PP est obtenu par l'intermédiaire de catalyseurs métallocènes, de sorte qu'il présente une faible quantité de composés extractibles, et moins de résidus catalytiques que d'autres résines PP obtenues par l'intermédiaire de catalyseurs non métallocènes.

En conséquence, la présente invention a trait à une composition polymère comprenant un COP et un s-PP.

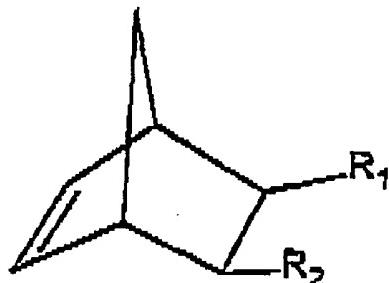
Il est entendu que le terme "COP" désigne un homo- ou un copolymère d'un monomère cyclique en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>, et/ou d'un monomère dicyclique (dimère), qui peut porter des chaînes latérales de sorte à atteindre un total de 5 à 30 atomes de C. Généralement, les copolymères comportent en plus du monomère cyclique, une oléfine en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>, en une teneur respective de 2 à 95% (de préférence de 10 à 80%) en poids, pour le monomère cyclique, et de 5 à 98% (de préférence de 20 à 90%) en poids, pour l'oléfine. Le motif monomère cyclique de base peut être un cyclopentène, cyclohexène, norbornène, dicyclopentadiène, tétracyclododécène, ou méthyltétracyclododécène. De préférence, c'est le norbornène :



- 3 -

portant éventuellement des chaînes latérales qui peuvent être linéaires :

5



10

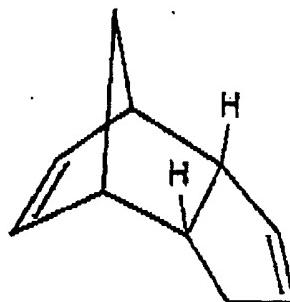
bicyclo[2.2.1]hept-2-ène

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> (=C<sub>x</sub>H<sub>y+1</sub> avec x, y = 0, 1, 2, ...)

ou cycliques, telles que dans le dicyclopentadiène (qui est en fait le norbornène

15      avec une chaîne latérale cyclopentadiène) :

20



L'oléfine est avantageusement l'éthylène. Le COP est de préférence un homo- ou copolymère du norbornène avec ou sans chaîne latérale; de manière 25 particulièrement préférée, c'est un homopolymère du norbornène (avec ou sans chaîne latérale, mais de préférence avec un groupe cyclopentadiène sous forme de chaîne latérale, c.-à-d. qu'il s'agit de préférence d'un homopolymère du dicyclopentadiène), ou un copolymère du norbornène (avec ou sans chaîne latérale) et de l'éthylène. Dans ce dernier cas, la teneur en éthylène est 30      avantageusement comprise entre 30 et 95% (de préférence entre 40 et 80%) en

poids, et la teneur en norbornène est comprise entre 5 et 70% (de préférence entre 20 et 60%).

Le s-PP selon la présente invention peut être un homopolymère ou copolymère du propylène avec jusqu'à 30% d'un comonomère en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub>, de préférence l'éthylène. De préférence, c'est une polyoléfine à cristallinité contrôlée, telle que décrite dans WO 00/61062. Elle présente de préférence un point de ramollissement (ou "point Vicat"), inférieur à 121°C (mesuré selon la norme ASTM D1525), tout au moins après avoir été transformée dans des conditions appropriées (que l'on décrit dans WO 00/061062, incorporé dans la présente par référence), même si le producteur de la résine annonce des valeurs plus élevées. Ainsi les s-PP selon la présente invention présentent de préférence la caractéristique distinctive d'avoir une cristallinité qui peut être facilement réduite pendant leur transformation. Ce contrôle aisément de la cristallinité est avantageux dans le contexte de l'invention, dans la mesure où il permet de conférer une cristallinité réduite à ces résines s-PP, à condition que l'on emploie les conditions de transformation appropriées, augmentant ainsi la transparence et la souplesse de la structure entière.

La polydispersité du s-PP selon la présente invention est avantageusement inférieure à 8 et de préférence inférieure à 4. Cette caractéristique reflète une faible dispersion des masses moléculaires, ce qui accroît la séparation entre les plages de température de fusion et les plages de température de ramollissement et permet ainsi d'avoir une action plus efficace sur la cristallinité pendant la transformation.

De plus, l'indice de fluidité à l'état fondu du s-PP utilisé est avantageusement inférieur à 10 g/10 min, de préférence inférieur à 6 g/10 min (mesuré selon la norme ASTM D1238, dans les conditions 190°C/2,16 kg pour les polymères de l'éthylène et les copolymères du butène et dans les conditions 230°C/2,16 kg pour les polymères du propylène et les homopolymères du butène).

Dans la composition selon la présente invention, le s-PP est généralement

présent en une quantité de 1% ou plus, ou même de 10% ou plus (en poids par rapport au poids total du mélange), tandis que la teneur en COP du mélange est généralement de 70% ou plus, ou même de 80% ou plus. Généralement, le s-PP est présent en une quantité de 30% ou moins, ou même de 20% ou moins, tandis 5 que le COP est présent en une quantité de 99% ou moins, ou même de 90% ou moins.

Outre la résine s-PP et le COP, la composition selon la présente invention peut comprendre d'autres polymères thermoplastiques. On choisit avantageusement ces autres polymères parmi les polyoléfines ou les 10 hydrocarbures peu cristallins ou amorphes des types suivants :

- les copolymères oléfiniques se composant d'au moins deux alcènes comprenant au moins 60% en poids d'éthylène et/ou de propylène et/ou de butène, mais ne comprenant pas plus de 90% en poids du même comonomère, ou parmi
- 15 - les copolymères oléfiniques comprenant de l'éthylène et/ou du propylène et/ou du butène et de 10 à 40% en poids d'un ou plusieurs comonomères différents que l'on choisit de préférence parmi les oléfines en C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub> [par exemple, les copolymères de l'éthylène et du 1-octène, en une quantité telle afin d'obtenir du polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE), du polyéthylène très basse densité (VLDPE) ou du polyéthylène ultra basse densité (ULDPE)] et les groupes acide carboxylique ou ester, par exemple l'acétate de vinyle, l'acrylate de méthyle, éthyle, ou butyle, et le méthacrylate de méthyle ou le monoxyde de carbone, ou parmi
- 20 - les copolymères élastomères avec des séquences de styrène et d'une oléfine (par exemple, les copolymères du type styrène/butadiène/styrène, styrène/éthylène/butylène/styrène ou styrène/éthylène/propylène/styrène et analogues) ou parmi
- 25 - les homopolymères très ramifiés [par exemple, le polyéthylène basse densité (LDPE), ou le polyéthylène moyenne densité (MDPE)]
- 30 - les hydrocarbures hydrogénés tels que la paraffine ou l'huile de paraffine.

- Avantageusement, la composition selon la présente invention comprend en plus, au moins une résine choisie parmi les copolymères styrène/éthylène/butylène/styrène (SEBS), incluant éventuellement du styrène/éthylène/butylène (SEB), les copolymères styrène/éthylène/propylène/ 5 styrène (SEPS), incluant éventuellement du styrène/éthylène/propylène (SEP), et les copolymères éthylène-1-octène (de préférence fabriqués à l'aide d'une technologie métallocène). On préfère les SEBS et/ou SEPS puisqu'ils permettent d'obtenir à la fois des soudures permanentes et des soudures pelables (à une plus faible température) avec le film et parce qu'ils améliorent sa résistance au choc.
- 10 La concentration totale de ces résines est généralement égale ou supérieure à 1% (en poids par rapport à la composition entière) et de préférence égale ou supérieure à 10%. Généralement elle est inférieure ou égale à 29%, de préférence à 20%.

On peut facilement transformer la composition selon la présente 15 invention en toutes sortes d'objets, partant d'un objet plat (tel qu'un film ou feuille) jusqu'à un objet tridimensionnel (comme un récipient) et en une structure monocouche ou en une structure multicouches.

Dans une forme de réalisation préférée, la présente invention a trait à un film comprenant au moins une couche de base incluant la composition décrite ci-dessus. 20

On emploie le terme "film" pour désigner une structure plate mince, ou une structure tubulaire (dans le cas de films soufflés) qui présente généralement une épaisseur de 1 000 µm ou moins, de préférence 500 µm ou moins, ou même 250 µm ou moins. En pratique, une épaisseur de 100 µm ou plus convient, ou 25 même 150 µm ou plus.

Le film selon la présente invention comporte généralement au moins une autre couche, en plus de celle de base comprenant la composition à base de s-PP et de COP. Puisque les COP sont sensibles à la graisse, même en de faibles quantités, tel que lorsqu'on le touche ou qu'on le manipule, le film selon la 30 présente invention comprend de préférence au moins une couche externe qui ne

comprend pas de COP et de préférence même deux de ces couches externes.

Dans ce cas, les couches sont disposées de chaque côté de la couche de base. La ou les couches supplémentaires comprennent de préférence au moins 30% de PP obtenu par une technologie métallocène (soit syndiotactique soit isotactique, soit

5 homopolymère soit copolymère, par exemple avec l'éthylène). Le choix de résines PP obtenues par une technologie à catalyseurs métallocènes, améliore la pureté (teneur en matières extractibles et en résidus catalytiques) de la structure entière. Selon une forme de réalisation préférée de la présente invention, le film comprend au moins sur un côté de la couche de base, une couche comprenant du  
10 s-PP et/ou de l'i-PP fabriqués à l'aide d'une technologie métallocène et au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués à l'aide d'une technologie métallocène, pour la même raison qu'expliquée ci-dessus. La concentration totale en ces résines est généralement inférieure ou égale à 70%.

15 Afin d'améliorer encore l'aptitude au scellage du film selon l'invention, il est avantageux s'il comprend au moins une couche externe (la couche de scellage) comprenant du s-PP et/ou de l'i-PP fabriqués à l'aide d'une technologie métallocène, au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène  
20 fabriqués par une technologie métallocène) ; et au moins une polyoléfine peu cristalline ou amorphe choisie parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), éthylène/acrylate de méthyle (EMA), éthylène/acrylate d'éthyle (EEA), ou éthylène/acrylate de butyle (EBA). Parmi les derniers copolymères cités, on ne prend naturellement en considération que ceux qui présentent une teneur en  
25 comonomère(s) d'au moins 10%, à titre de constituants supplémentaires. La concentration en ces copolymères est généralement égale ou supérieure à 0,1% (en poids, par rapport à la composition entière), et de préférence supérieure à 1%. Elle est généralement inférieure ou égale à 15%, de préférence inférieure à 10% et de manière tout particulièrement préférée inférieure à 7%. Un mélange d'EVA  
30 et d'EMA, de préférence en une quantité totale d'au moins 1%, ou même d'au

moins 5%, donne de bons résultats. A savoir, il permet de produire des soudures avec des résistances au pelage très reproductibles, ce qui est très utile pour la fabrication d'articles ayant une soudure pelable, tels que les sacs ou poches multicompartimentés comportant une soudure externe permanente et au moins une soudure pelable.

Hormis les couches citées ci-dessus, il peut être intéressant d'un point de vue économique, d'inclure une couche constituée de déchets de découpe (de films selon la présente invention), sous forme de couche interne dans les films décrits ci-dessus.

Le film selon la présente invention peut être grainé (à savoir, peut porter un motif en relief) à l'aide de toute technique connue, afin d'empêcher un blocage.

Le film selon la présente invention, peut comporter en plus une couche barrière comprenant une résine telle que EVOH, PA...

Une structure préférée pour le film selon la présente invention, comprend les couches suivantes :

1. une couche A (couche externe) comprenant au moins 60% de s-PP et/ou d'i-PP fabriqués par une technologie à métallocène, et de 0 à 40% d'au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB,

SEPS, SEPS avec SEP et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués par une technologie métallocène,

2. une couche B (couche de base) comprenant un mélange s-PP/COP comprenant au moins 70% de COP, au moins 1% de s-PP, et de 0 à 29% d'au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, avec SEP et les copolymères éthylène-1-octène

25 SEPS, avec SEPS avec SEP et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués par une technologie métallocène,

3. une couche C (couche de scellage) comprenant au moins 50% de s-PP et/ou d'i-PP fabriqués par une technologie métallocène; de 0 à 49% d'au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB,

30 SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués

par une technologie métallocène; et au moins 1% d'un mélange d' EVA et d' EMA,

et une couche de déchets de découpe entre les couches A et B.

Eventuellement, ce film préféré peut comprendre une couche

5 supplémentaire (B') entre les couches B et C, laquelle couche comprend au moins 30% en poids de s-PP et/ou de i-PP fabriqués par une technologie métallocène, et de 0 à 70% d'au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués par une technologie métallocène.

10 Le film selon la présente invention est très facile à souder et par conséquent peut avantageusement être utilisé pour fabriquer des sacs. En conséquence, la présente invention a trait également à un sac constitué du film décrit ci-dessus. De préférence, ce sac est un sac multicompartimenté comportant au moins une soudure externe permanente et au moins une soudure pelable. On entend par soudure permanente une soudure que l'on ne peut pas facilement peler manuellement et qui présente en général une résistance au pelage d'au moins 2 000 N/m (selon ASTM/OSO F88), ou même d'au moins 3 000 N/m, tandis qu'une soudure pelable est une soudure facile à peler manuellement et qui présente en général une résistance au pelage inférieure à 2 000 N/m. L'homme de métier peut très facilement déterminer les gammes optimales de température, pression et durée de soudage, afin d'obtenir respectivement une soudure permanente et une soudure pelable, avec une structure donnée. Généralement, on réalise les soudures permanentes et pelables en utilisant le soudage par un gaz chaud ou un outil chaud, ce dernier étant préféré.

15 25 On peut utiliser le film et le sac selon la présente invention pour toute application où leurs souplesse, aptitude au scellage, transparence, capacité de stérilisation et propriétés barrière sont précieuses. Le domaine médical constitue un tel domaine d'application. En effet, le sac selon la présente invention convient en particulier pour contenir des fluides médicaux tels que les solutions de dialyse, de perfusion, de nutrition... En raison de ces excellentes propriétés

barrière, notamment aux alcools et aux acides, on peut souder le film selon la présente invention en un sac destiné au stockage d'acide et d'alcool que l'on emploie par exemple pour rincer ou nettoyer certains matériels médicaux. Une application qui donne de bons résultats est le stockage de l'acide acétique dans un  
5 sac à double compartiment, l'un contenant une solution concentrée d'acide acétique (jusqu'à 50% en poids) et l'autre de l'eau. Les deux compartiments sont séparés par une soudure pelable, que l'on doit rompre juste avant utilisation afin d'amener la solution d'acide acétique à la bonne concentration. Le sac selon la présente invention permet d'obtenir une durée de conservation beaucoup plus  
10 longue que ceux selon l'art antérieur, à savoir, il se produit moins d'évaporation.

Finalement, on peut également utiliser avec avantage la composition de polymère selon la présente invention dans les articles moulés par injection. Ainsi, dans la plupart des domaines d'application des films et sacs précités, ces derniers doivent être reliés à un certain type d'appareil (tel qu'un appareil de perfusion ou  
15 de dialyse, par exemple) et pour réaliser cette connexion, on utilise souvent des tubes ou des pièces de raccordement similaires que l'on fabrique généralement au moyen du moulage par injection. Afin de disposer d'un système complet à base des mêmes ingrédients de polymère, et de bénéficier de leurs avantages tels qu'exposés ci-dessus, ces articles moulés par injection comportent  
20 avantageusement la même composition polymère que celle décrite ci-dessus.

#### Exemples

Dans les exemples suivants :

- i-PP est la qualité EOD 9421 de chez ATOFINA (indice de fluidité à l'état fondu (MFI) de 5 selon ASTM D1238)
- 25 - SEBS est la qualité KRATON® G 1657 de chez SHELL
- EVA et EMA sont les qualités UL00218 et 16 MA03 de chez ATOFINA (MFI autour de 3 et environ 18% de VA ou MA)
- COP est la qualité TOPAS® 8007 de chez TICONA (MFI de 30 (ISO 1133, 260°C, 2,16 kg))
- 30 - le trouble et la transparence (= le facteur de transmission lumineuse total)

ont été mesurés selon la norme ASTM D1003 - 00.

Exemple comparatif 1 :

On a co-extrudé un film multicouches ayant des caractéristiques de soudure pelable comportant les couches suivantes :

- 5 Couche A (couche externe) : mélange de i-PP (90% en poids) et de SEBS (10% en poids).

Couche B1 : i-PP (100% en poids).

Couche B2 : mélange constitué de i-PP (75% en poids) et de SEBS (25% en poids).

- 10 Couche C (couche de scellage) : mélange constitué de copolymère i-PP (75% en poids), SEBS (22% en poids), EVA (2% en poids) et EMA (1% en poids).

L'épaisseur totale du film était de 200 µm, avec une couche B1 de 40 µm.

Son trouble était de 4% et sa transparence de 96%.

Exemple comparatif 2 :

- 15 Identique à l'exemple comparatif 1 sauf que la couche B1 est constituée de COP (100% en poids).

L'épaisseur totale du film total est de 200 µm, avec une couche B1 de 40 µm. Son trouble était de 5% et sa transparence, de 95,5%.

Exemple 3 : un film selon la présente invention :

- 20 Identique à l'exemple comparatif 1, sauf que la couche B1 est constituée d'un mélange de COP (95% en poids) et de s-PP (15% en poids).

L'épaisseur totale du film est de 200 µm au total, avec une couche B1 de 40 µm. Son trouble était de 6,2% et sa transparence de 95%.

Stérilisation à la vapeur d'eau et essai de chute :

- 25 On a fabriqué 10 sacs respectivement des films de l'exemple comparatif 2 et de l'exemple 3, et on les a remplis avec 3 litres d'eau; on a stérilisé à la vapeur d'eau, 5 sacs de chaque série (121°C/250°F, 30 min). Après stérilisation à la vapeur d'eau, les sacs fabriqués à partir de l'exemple comparatif 2 ont présenté une exfoliation. Les sacs selon la présente invention (exemple 3) n'ont pas présenté d'exfoliation. Des essais de chute des deux échantillons stérilisés et non

- 30

stérilisés ont montré que les sacs fabriqués selon la présente invention ont survécu à un essai de chute à partir d'une hauteur de 2 mètres sur un simple plancher, tandis que les sacs fabriqués à partir de l'exemple comparatif 2 n'ont pas survécu à l'essai.

5 Stockage d'acide acétique aqueux :

On a rempli les sacs fabriqués à partir du film selon l'exemple 3, avec 50 ml de solution aqueuse ayant des pourcentages variables d'acide acétique (0, 24, 48, 74, 96%). La surface spécifique totale de tous les sacs était de 150 cm<sup>2</sup>. On a entreposé les sacs à la fois à 23°C et à 40°C pendant 135 jours. On indique les 10 résultats (moyenne sur 2 échantillons) dans le tableau 1.

Tableau 1 : Perte pondérale en grammes à 23°C et à 40°C de mélanges d'eau et d'acide acétique après 135 jours de stockage.

% Hac	23°C	23°C	40°C	40°C
	Ex. comp. 1	Exemple 3	Ex. comp. 1	Exemple 3
0	-0,298	-0,244	- 3,66	-2,851
0	-0,302	-0,317	- 3,772	-3,333
24	-0,26	-0,208	- 3,521	-2,49
24	-0,281	-0,235	- 3,521	-2,965
48	-0,263	-0,168	- 4,136	-2,296
48	-0,265	-0,198	- 4,143	-2,54
74	-0,271	-0,098	- 5,075	-1,614
74	-0,289	-0,116	- 5,292	-1,91
96	-0,402	0,114	- 9,862	-0,188
96	-0,46	0,146	-10,327	-0,171

15 avec %Hac = le pourcentage pondéral d'acide acétique dans les solutions.

Comme on peut constater d'après les résultats du tableau 1, les sacs/films/compositions fabriqués selon la présente invention ont présenté de manière significative une perte pondérale plus faible, en conséquence, il y a

moins d'acide acétique qui suinte et par conséquent moins d'odeur.

Propriétés mécaniques :

Le film selon l'exemple comparatif 2 présente une déformation à la rupture d'environ 50%, et celui selon l'exemple 3 présente une déformation à la rupture de 150% et une diminution du module élastique (selon ASTM D-882/ISO 178/DIN 53457) de 70 MPa par rapport au film selon l'exemple comparatif 2. Ceci indique que les sacs/films/compositions fabriqués selon la présente invention sont plus souples que ceux de l'art antérieur.  
5

REVENDEICATIONS

1 - Composition polymère comprenant un polymère oléfinique cyclique (COP) et un polypropylène syndiotactique (s-PP).

5 2 - Composition polymère selon la revendication 1, dans laquelle le COP est un homo- ou copolymère du norbornène avec ou sans chaîne latérale.

3 - Composition polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend en plus au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués par une technologie métallocène.

10 4 - Film ayant au moins une couche de base comprenant une composition polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15 5 - Film selon la revendication 4, qui comprend au moins sur un côté de la couche de base, une couche comprenant du s-PP et/ou du i-PP (polypropylène isotactique) fabriqués par une technologie métallocène et au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène, fabriqués par une technologie métallocène.

20 6 - Film selon la revendication 4 ou 5, qui comprend au moins une couche externe comprenant du s-PP et/ou du i-PP fabriqués par une technologie métallocène; au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués par une technologie métallocène; et au moins une résine choisie parmi les copolymères EVA et EMA.

7 - Film selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, qui comprend les couches suivantes :

- 25 1. couche A (couche externe) comprenant au moins 60% de s-PP et/ou de i-PP, fabriqués par une technologie métallocène, et de 0 à 40% d'au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués par une technologie métallocène,
- 30 2. couche B (couche de base) comprenant un mélange s-PP/COP comprenant au moins 70% de COP, au moins 1% de s-PP et de 0 à 29% d'au moins une

résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués par une technologie métallocène,

3. couche C (couche de scellage) comprenant au moins 50% de s-PP et/ou de i-PP fabriqués par une technologie métallocène; de 0 à 49% d'au moins une résine choisie parmi les copolymères SEBS, SEBS avec SEB, SEPS, SEPS avec SEP, et les copolymères éthylène-1-octène fabriqués par une technologie métallocène; et au moins 1% d'un mélange de copolymères EVA et EMA,
- 10 et une couche de déchets de découpe entre les couches A et B.

8 - Sac fabriqué en soudant un film selon l'une quelconque des revendications 4 à 7.

9 - Sac selon la revendication 8 qui constitue un sac à plusieurs compartiments comportant au moins une soudure externe permanente et au moins une soudure pelable.

10 - Sac selon la revendication 8 ou 9, qui est rempli avec une solution aqueuse d'acide acétique.

11 - Article moulé par injection comprenant une composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.



## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2839976

N° d'enregistrement  
nationalFA 617751  
FR 0204644

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31 juillet 1996 (1996-07-31) & JP 08 067784 A (TOKUYAMA CORP), 12 mars 1996 (1996-03-12) * abrégé *	1	C08L45/00 C08K5/18 B32B27/32 A61J1/10 B65D65/40
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08L
1	Date d'achèvement de la recherche  30 janvier 2003	Examinateur  Schueler, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulcation non écrite P : document intercalaire			

2839976

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0204644 FA 617751**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-01-2003**.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 08067784 A	12-03-1996 JP	2933497 B2	16-08-1999

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82